

УДК 669.713

КАЧЕСТВО АНОДНОЙ МАССЫ В ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ С АНОДОМ СОДЕРБЕРГА

© 2014 г. Э.М. Гильдебрандт, Е.П. Вершинина, В.К. Фризоргер

Институт цветных металлов и материаловедения
Сибирского федерального университета (ИЦМиМ «СФУ»), г. Красноярск
ООО «Русская инжиниринговая компания», г. Красноярск

Статья поступила в редакцию 03.05.2012 г., подписана в печать 15.05.2012 г.

Проведен анализ свойств и качества анодной массы, произведенной на предприятии «РУСАЛ Красноярск», за длительный период времени при переходе технологии анода Содерберга от «жирной» и «сухой» анодной массы к опытной производству «коллоидной» массы с пониженным содержанием пека.

Ключевые слова: электролиз алюминия, анод Содерберга, пек, кокс, анодная масса, свойства, технико-экономические показатели.

Analysis of properties and quality of the anode mass produced at «RUSAL Krasnoyarsk» enterprise for a long time span has been carried out in changing over the Soderberg anode process from «fat» and «dry» anode mass to pilot production of «colloid» mass with reduced contents of carbon loam.

Key words: aluminum electrolysis, Soderberg anode, carbon loam, coke, anode mass, properties, technical-and-economic indexes.

Композиционные угольные материалы изготавливают из смеси нефтяного кокса и каменноугольного пека. В алюминиевой промышленности это аноды, подовые и бортовые блоки, подштыревая и подовая масса узлов алюминиевого электролизера. В этой композиции нефтяной кокс является наполнителем, а каменноугольный пек — связующим.

Анодная масса — один из видов электродных полупродуктов для обожженных и самообжигающихся анодов алюминиевых электролизеров. Качество самообжигающихся анодов Содерберга определяется как свойствами анодной массы, так и технологией электролиза, зависит от параметров процесса, конструктивных особенностей электролизера, состояния штыревого хозяйства, распределения тока по анодному массиву и пр. [1].

Для достижения высоких технико-экономических показателей электролиза анодная масса для

анода Содерберга должна отвечать определенным требованиям: в жидкотекучем состоянии иметь оптимальные пластичность и вязкость [2—4], чтобы растекаться и равномерно заполнять анодный кожух; не расслаиваться, не образовывать отстои пека; не вытекать из-под анода при его подъеме, не прилипать к поверхности анодного кожуха.

После коксования угольный анод должен выдерживать механические нагрузки при высоких температурах, обеспечивать высокую электропроводность, обладать устойчивостью при окислении [5]. В данной работе приведены результаты измерений удельного электрического сопротивления (УЭС), механической прочности на сжатие и разрушаемости в токе CO_2 обожженных образцов анодной массы, отобранной из смесителя на предприятии «РУСАЛ Красноярск» за длительный период времени. Требования к проведению измерений, методики и оборудование описа-

Гильдебрандт Э.М. — канд. хим. наук, профессор кафедры композиционных материалов и физикохимии металлургических процессов ИЦМиМ «СФУ» (660025, г. Красноярск, пр-т Красноярский рабочий, 95). Тел.: (3912) 06-37-15. E-mail: eduard.gildebrandt@yandex.ru.

Вершинина Е.П. — канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов ИЦМиМ «СФУ». Тел.: (3912) 06-37-15. E-mail: vershinina_2710@mail.ru.

Фризоргер В.К. — руководитель проекта ООО «Русская инжиниринговая компания» (660111, г. Красноярск, ул. Пограничников, 16). Тел.: (3912) 56-43-86. E-mail: VFrizo@yandex.ru.

ны в регламентирующих документах ТУ 48-5-80-86, ГОСТ 23775-79, ГОСТ 23776 и СТП 04.05.28.

Алюминиевый завод «РУСАЛ Красноярск», построенный в 1964 г., в настоящее время состоит из 23 корпусов электролиза. Электролизерами с анодом Содерберга конструкции Всесоюзного алюминиево-магниевого института (С-8БМ и С-8Б) оснащен 21 корпус, объем выпуска металла составляет около 850 тыс. т/год. В состав завода входит цех анодной массы (ЦАМ) производительностью примерно 500 тыс. т/год. Нефтяной кокс поставляют 4–6 нефтеперерабатывающих предприятий, а каменноугольный пек — 11 российских и иностранных компаний.

По виду используемого оборудования, технологическим параметрам и рецептуре анодной массы условно можно выделить три периода работы ЦАМ «РУСАЛ Красноярск».

До 1993 г. выпускалась анодная масса с содержанием пека 32–34 % («жирная» масса). Перед смешением коксовая шихта нагревалась до 145 °С и смешивалась с пеком (150 °С) в смесителе непрерывного действия СН-400 при $t = 150$ °С.

С июля по октябрь 1993 г. отобрано 69 проб такой анодной массы с содержанием пека 33 %. Результаты измерения свойств обожженных образцов этой партии анодной массы, обозначенной буквой А, приведены в табл. 1. Анодная масса А имеет высокое удельное электрическое сопротивление и большую

разрушаемость в токе CO_2 , обладает малой механической прочностью.

Низкие технико-экономические показатели работы ванн, в которых анод сформирован из этой массы (см. табл. 2) [7], и рекомендации международной конвенции OSPAR для алюминиевых заводов по предельным выбросам вредных веществ, в том числе полиароматических углеводородов [8], заставили российских производителей алюминия провести модернизацию — переход на технологию «сухого» анода.

С 1993 г. началась последовательная модернизация технологии производства анодной массы. Содержание пека уменьшено до 27–29 % («сухая» масса). При отработке технологии выяснилось, что для обеспечения необходимых пластических свойств массы с пониженным содержанием пека, физических и химических характеристик анода необходимо заменить часть оборудования и изменить технологические параметры производства. Такая работа проведена при активном участии специалистов компании «Kaiser Aluminium & Chemical Corporation» (США). Новое импортное оборудование позволило увеличить температуру коксовой шихты, пека и смешения до 200, 185 и 200 °С соответственно. Перевод всего предприятия на технологию «сухого» анода завершен в 2006 г.

С июня по август 2006 г. отобрано 60 проб «сухой» анодной массы с содержанием пека 28,5 %. Ре-

Таблица 1
Свойства анодной массы

Вид анодной массы	УЭС, мкОм·м	Прочность на сжатие, кг/см ²	Разрушаемость в токе CO_2 , мг/(см ² ·ч)
А	82,8±1,7	238±6	79,5±4,9
В	64,0±1,2	398±15	17,4±1,1
С	62,0±1,5	449±26	19,0±2,6
ТУ 48-5-80-86 [6]	Не более 75	Не менее 300	40–60

Таблица 2
Технико-экономические показатели работы предприятия «РУСАЛ Красноярск» в разные годы

Показатель	Год							
	1966	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2007
Выход по току, %	81,0	81,2	78,9	81,7	84,7	85,0	86,2	87,5
Расход электроэнергии, кВт·ч/т _{Al}	16985	16679	17362	17113	16364	16237	16040	16397*
Расход анодной массы, кг/т _{Al}	607	579	601	601	585	566	556	537
Выход угольной пены, кг/т _{Al}	60	37	38	59	75	54	42	38

* Сила тока на электролизерах увеличена до 174 кА.

зультаты измерения свойств обожженных образцов этой партии массы, обозначенной как *B*, приведены в табл. 1. Очевидно, что в результате установки нового оборудования, изменения технологических параметров и рецептуры значительно уменьшились УЭС и разрушаемость в токе CO_2 , повысилась механическая прочность. Техничко-экономические показатели электролизеров с «сухим» анодом Содерберга представлены в табл. 2.

В рамках второго этапа модернизации с 2005 г. компания РУСАЛ приступила к работе по проекту, названному «Экологический Содерберг» [9, 10]. Стратегическая цель — разработать конкуренто-

способный электролизер, основной узел которого — «коллоидный» анод с содержанием пека 24–26 %. Такая концепция потребовала создания новой двухстадийной схемы производства анодной массы.

Первая стадия процесса заключается в смешении жидкого пека с пылевой фракцией коксовой шихты в специальном аппарате — гидроударно-кавитационном диспергаторе [10]. Пек и кокс предварительно нагревались до 200 и 230 °С соответственно и смешивались при 220 °С. На второй стадии полученная пылепексовая композиция подавалась в смеситель фирмы «Buss» (Германия), в который вводили остальные фракции коксовой шихты и смешивали при температуре 210 °С. В июле–декабре 2008 г. были проведены опытно-промышленные испытания технологии получения «коллоидной» анодной массы с содержанием пека 24 % [11]. Объем выпуска составил 850 т. Свойства «коллоидной» анодной массы *C*, произведенной на опытном участке «РУСАЛ Красноярск» по двухстадийной схеме с пониженным до 24 % содержанием связующего, приведены в табл. 1.

Представление о свойствах продукции в разные периоды работы цеха по производству анодной массы дают гистограммы на рис. 1. Для их построения данные технологического опробования преобразованы в группы.

Для комплексной оценки качества анодной массы использован статистический метод, который применяется для решения задачи оптимизации процессов с большим количеством откликов [12]. Он позволяет перевести размерные величины характеристик анодной массы (мкОм·м; кг/см²; мг/(см²·ч)) в безразмерные значения, изменяющиеся от 0 до 1, используя частные (*d*) и обобщенную (*D*) функции желательности.

Величина *d* рассчитывается из экспоненциальной зависимости:

$$d = \exp[-\exp(-y^1)],$$

где $y^1 = b_0 + b_1 x_i$; b_0 и b_1 вычисляются из двух измерений соответствующих показателей x_1 и x_2 [12]; x_i — текущее значение свойства (УЭС, механическая прочность, разрушаемость в CO_2).

По результатам определения частных функций рассчитывается

$$D = \sqrt[k]{d_1 d_2 d_3 \dots d_k},$$

где *k* — количество частных функций, т.е. свойств анодной массы. Приняты рекомендуемые интервальные оценки в безразмерных [12] и размерных



Рис. 1. Удельное электрическое сопротивление (*a*), механическая прочность на сжатие (*б*) и разрушаемость в токе CO_2 (*в*) анодной массы

Таблица 3

Шкала качества анодной массы

Качество	Функция желательности	Механическая прочность, МПа	УЭС, мкОм·м	Разрушаемость в токе CO ₂ , мг/(см ² ·ч)
Высокое	0,80–0,61	40,1–45,0 и более	58–60	< 24
Среднее	0,60–0,41	40,0–35,1	61–64	25–39
Низкое	0,40–0,20	≤ 35,0	> 65	≥ 40

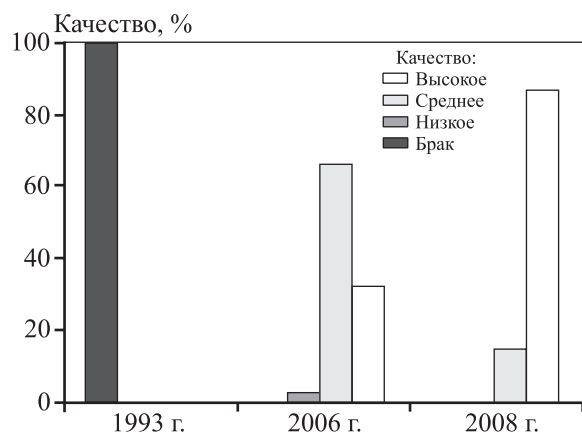


Рис. 2. Сравнение качества разных видов анодной массы

1993 г. – «жирная» масса, содержание пека 33 %

2006 г. – «сухая» масса, 28,5 % пека

2008 г. – опытная партия «коллоидной» массы, 24 % пека

величинах, позволяющие выделить продукт высокого, среднего и низкого качества (табл. 3).

Обобщенная функция желательности дает комплексную оценку качества анодной массы по совокупности трех свойств: механической прочности на сжатие, удельного электрического сопротивления и разрушаемости в токе CO₂ (рис. 2). Можно отметить следующее:

— весь объем «жирной» анодной массы (А), содержащей 33 % связующего, не отвечает современным требованиям к качеству, приведенным в табл. 3;

— в объеме выпуска «сухой» массы (В) с 28,5 % пека было 2 % продукции низкого сорта, 66 % — среднего и 32 % — высокого;

— в опытно-промышленных испытаниях «коллоидной» массы получено 14 % продукции среднего качества и 86 % — высокого, несмотря на то что содержание пека было снижено до 24 %.

Положительные результаты опытно-промышленных испытаний дали основания для внедрения технологии производства «коллоидной» анодной массы на предприятиях компании «РУСАЛ».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие и совершенствование технологии электролитического получения алюминия с анодом Содерберга связаны с изменением технологии производства анодной массы. Показано, что снижение содержания связующего до 24 % с использованием новой двухстадийной технологии производства обеспечивает получение анодной массы высокого качества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минцис М.Я., Поляков П.В., Сиразутдинов Г.А. Электрометаллургия алюминия. Новосибирск: Наука, 2001.
2. Gildebrandt E.M., Frizorger V.K., Vershinina E.P., Kravtsova E.D. // Russ. J. Non-Ferrous Met. 2008. Vol. 49, № 6. P. 456.
3. Gildebrandt E.M., Frizorger V.K., Vershinina E.P. // Ibid. 2009. Vol. 50, № 1. P. 30.
4. Vershinina E.P., Gil'debrandt E.M., Frizorger V.K. // Ibid. 2011. Vol. 52, № 3. P. 295.
5. Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров. М.: Руда и металлы, 2001.
6. Технические условия. Масса анодная углеродная. ТУ 48-5-80-86, 1986.
7. Савинов В.И., Фризоргер В.К., Бузунов В.Ю., Козьмин Г.Д. // Цв. металлы. 1997. № 4. С. 23.
8. OSPAR Convention for the protection of the marine environment of the North-East Atlantic // Ministerial Meeting of the OSPAR Commission (Sintra, 22–23 July, 1998).
9. Mann V.H. // Light Metals. 2006. P. 181.
10. Фризоргер В.К., Храменко С.А., Анушенков А.Н. // Цв. металлы. 2007. № 12. С. 57.
11. Frizorger V.K., Gil'debrandt E.M., Vershinina E.P. // Russ. J. Non-Ferrous Met. 2010. Vol. 51, № 2. P. 119.
12. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высш. шк., 1985.